

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **60199004 A**(43) Date of publication of application: **08.10.85**

(51) Int. Cl.

C08F 8/12(21) Application number: **59057088**(22) Date of filing: **23.03.84**(71) Applicant: **KURARAY CO LTD**(72) Inventor:
SATO KENJI
AOYAMA AKEMASA
YONEZU KIYOSHI
OKAYA TAKUJI**(54) PREPARATION OF SAPONIFIED
ETHYLENE-VINYL ACETATE COPOLYMER****(57) Abstract**

PURPOSE: To obtain a saponified material, having improved melt moldability, particularly drawing moldability, and suitable to a laminate molding material, by copolymerizing ethylene with a vinyl acetate under conditions of specific two or more stepwise varied different methanol concentrations, and saponifying the resultant copolymer.

CONSTITUTION: A saponified material, obtained by copolymerizing ethylene with vinyl acetate, and saponifying the resultant copolymer, and having 25W45mol% ethylene content and $\approx 95\%$ saponification degree of the vinyl acetate component. The copolymerization reaction of the ethylene with vinyl acetate is carried out by keeping the temperature and ethylene pressure within the region of formula I [P is ethylene pressure (kg/cm²G); T is temperature (°C)] and formula II under conditions of two or more varied methanol concentrations and at least one of the differences between the adjacent above-mentioned concentration at $\approx 5\text{wt}\%$ while changing substantially the mutually different above-mentioned concentration conditions to give $\approx 10\text{wt}\%$, based on the total amount of

the based on the total amount of the copolymer, formed copolymer under the respective copolymerization conditions.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio

$$0.5 T - 7.5 < P < 0.9 T + 1.8 \quad \text{I}$$

$$35 \leq T \leq 80 \quad \text{II}$$

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-199004

⑤ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和60年(1985)10月8日

C 08 F 8/12

7167-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑭ 発明の名称 エチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物の製造法

⑮ 特 願 昭59-57086

⑯ 出 願 昭59(1984)3月23日

⑰ 発 明 者	佐 藤 賢 司	倉敷市酒津1621番地	株式会社クラレ内
⑰ 発 明 者	青 山 明 正	倉敷市酒津1621番地	株式会社クラレ内
⑰ 発 明 者	米 津 潔	倉敷市酒津1621番地	株式会社クラレ内
⑰ 発 明 者	岡 谷 卓 司	倉敷市酒津1621番地	株式会社クラレ内
⑰ 出 願 人	株 式 会 社 ク ラ レ	倉敷市酒津1621番地	
⑰ 代 理 人	弁 理 士 本 多 堅		

明 細 書

1. 発明の名称

エチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物の製造法

2. 特許請求の範囲

(1) エチレンと酢酸ビニルを共重合し、さらに得られた共重合体をけん化してエチレン含量25~45モル%、酢酸ビニル成分のけん化度が95%以上の該共重合体けん化物を得るに当り、エチレンと酢酸ビニルの共重合反応を、下記(1)および(2)式の温度並びにエチレン圧力の領域内でメタノール濃度を異にする2以上の条件下に、かつ少なくとも、隣接する該濃度の相異なる共重合条件の該濃度の差の一つを5重量%以上に保ち、さらに相異なる該濃度条件を実質上階段的に変化させながら、それぞれの共重合条件下におけるエチレン-酢酸ビニル共重合体の生成量が少なくとも全生成量の10重量%となるように行い、次いで得られた該共重合体をけん化することを特徴とするエチレン-酢酸ビニル

共重合体けん化物の製造法。

$$0.5T - 7.5 < P < 0.9T + 1.8 \quad (1)$$

$$35 \leq T \leq 80 \quad (2)$$

但し、Pはエチレン圧力(kg/cm²G)、Tは温度(°C)である。

(2) それぞれの条件下における共重合反応が停止されることなく、ひき続いて行われる特許請求の範囲第1項記載のエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物の製造法。

(3) 共重合反応が攪拌混合型重合槽を用いた少なくとも2段の流系操作により行われる特許請求の範囲第1項記載のエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物の製造法。

(4) 少なくとも、隣接するメタノール濃度の相異なる共重合条件の該濃度の差の一つが10~40重量%である特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載のエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物の製造法。

(5) それぞれの条件下の該重合体の生成量が全生成量の30~70重量%である特許請求の範

図第1項ないし第4項のいずれかに記載のエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物の製造法。

3. 発明の詳述な説明

A 本発明の技術分野

本発明は熔融成形性、特に延伸成形性に顕著に優れたエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物（以下EVOHと記す）の製造方法に関し、より詳しくは段階的に変化させた特定の異なる2以上のメタノール濃度下に、エチレンと酢酸ビニルを共重合させ、得られるエチレン-酢酸ビニルを共重合させ、得られるエチレン-酢酸ビニル共重合体（以下EVAと記す）をけん化することを特徴とする熔融成形性延伸成形性、就中積層成形材料として用いられて優れた延伸成形性を示すEVOHの製造法に関する。

B 従来技術およびその問題点

従来ガスバリアー性、耐油性、耐溶剤性等に優れた熱成形可能な熱可塑性樹脂としてEVOHは広く知られ、種々の包装分野の包装用のフィルム、就中食品包装用のフィルム、シート、容器等

形性はより顕著に劣り、該諸特性が要求される分野にはガスバリアー性を犠牲にして、エチレン含量が40モル%より多い、就中45モル%より多い領域のEVOHを使用せざるを得ないというのが実情である。

EVOHフィルムが単体または他の熱可塑性樹脂と積層された形で延伸加工に付される場合においても実情は同様である。すなわち該エチレン含量領域にあるEVOHの単体フィルムの、たとえば2軸延伸操作に当つては何らかの調湿または含水操作によつて水分を付与して行わねば満足な2軸延伸フィルムが得られないのが実態である（たとえば特開昭50-14476号公報、特開昭52-15570号公報、特開昭53-30670号公報など）。また該EVOHを中間層とする積層フィルム、該EVOH層が熱可塑性樹脂フィルムの片面に積層されたフィルムを該EVOHが実質的に非含水の状態で延伸、就中2軸延伸するときには前記絞り加工、延伸ブロー成形におけると同様に、該EVOH層に穴アヤ、亀裂、破断等が生じ易いという

に好適に用いられる。

しかしながらEVOHは、ポリオレフィン等の熱可塑性樹脂に比較して熔融成形がむづかしく、特に延伸成形性に劣り、絞り加工、圧空成形、プラグアシスト成形、延伸ブロー成形等の塑性加工に際して穴アヤ、破断等が生じ易いという欠点を有している。近年各種包装容器の性能に関する要求も高度化されるに従つて、他の樹脂と複合化されて用いられる場合が極めて多くなつており、しかも他の樹脂と積層された多層シートの中間層として用いられて固相圧空成形（M. BallがSociety of Plastic Engineers主催の第32回 Annual Technical Conference（1974年開催）で発表したSolid Phase Pressure Forming）によつて、たとえば絞り比0.5～3でカップ容器に深絞り成形されるなど、何らかの形で延伸成形され物理的諸特性の向上を付与される場合が主流となつてきている。然るに特にバリアー性により優れているエチレン含量25～45モル%、就中25～40モル%の領域にあるEVOHの熔融成形性、延伸成

欠点がある。

他方EVOHの熔融成形性を向上させる方法として、特定のエチレン含量領域にあり、特定の特性をもつ異なるEVOHを熔融混練した樹脂組成物をフィルムやシートや容器の押出成形に供するもの（特公昭58-20976号公報）、またEVOHの延伸性を著しく向上させる方法としてはEVOHとナイロンのブレンドが試みられ提案されている（たとえば特開昭58-129035号公報、同昭58-154755号公報など）。しかしながら前者における熔融成形性の改善効果は、熔融混練組成物であることからくる限界、すなわち従来から用いられているEVOHの単なる物理的混合にのみ依存する改善効果の限界は明かで満足なものとはなり得ず、現実には実用されるに至っていない。また後者における該ブレンド物にあつてはEVOHの高度のバリアー性を損うばかりでなく、熱安定性が不良で特に熔融成形時の熱的操作に際して、該両者の反応に起因するとみられるゲル状物の発生のために満足に実用されるに至っていない。

熔融成形性に優れ、前記延伸加工に際し良好な延伸成形性、就中絞り比0.5以上の絞り加工、圧空成形、真空成形およびプラグアシスト成形または二軸延伸ブロー成形である場合、また特に面積倍率5倍以上の該積層フィルムの一軸延伸加工である場合、これらの成形加工に好適な延伸成形性と優れたバリアー性を併せもつたEVOH、すなわちエチレン含量が25~45モル%、就中25~40モル%の領域にあり、少くとも35℃、相対湿度(以下RHと記す)0%の酸素透過係数が 1×10^{-13} cc·cm/cm²·sec·cmHg以下であつて延伸成形性に優れたEVOHの出現が強く望まれている。

従来のEVOHは、いづれも狭い組成分布および重合度分布を有することがより好適であるとの観点から、エチレンと酢酸ビニルを共重合させるに当つて共重合条件が単一であるよう制御して得られたEVOHであり、温度、圧力、溶剤濃度等就中溶剤重合において溶剤、特に連鎖移動定数の大きい溶剤の濃度を該反応途上積極的に大幅に変化させて得られたEVOHは知られていない。ま

た、従来の単一条件で得られた平均重合度(以下平均重合度と相関のあるASTM D-1238-Tに準じて190℃、荷重2,160g条件下に測定されたメルトインデックスを用いる。)は異なるが、エチレン含量は同じ2種またはそれ以上のEVOHのブレンド物を使用することは、該メルトインデックス差の小さいときは、前記延伸性の改善が認められず、該差が著しい場合には溶融粘性差が大きいために満足な均一混合が行い難い上、該改善の程度がなお不十分で不満足なものであり、実用に供せられたものはない。また、エチレン含量の異なる2種のEVOHをブレンドして用いる場合においてさえ前記共重合条件が単一であるよう制御して得られたEVOH同志をブレンドしたものであり、しかも高々該ブレンド物の示差走査熱量計(以下DSCと記す)による融解曲線が実質的に単一ピークを示す範囲を越えない程度にとどめるなど組成分布が余りに広きに及ばぬよう強く配慮されてきた(たとえば特公昭58-20976号公報)。特公昭58-20976号公報の対照例5

にみられるように単にエチレン含量の異なる2種の従来のEVOHのブレンド物であつてDSCによる融解曲線が2つのピークを示すものでは、得られる成形物にはブツシュアイなどが生じるなどの欠点があり問題ありとされている。

C 本発明の構成、目的および作用効果

本発明者らは鋭意研究を重ねたところ、従来の技術思想に反し積極的に、連鎖移動定数の大きい溶剤を用い、該溶剤、就中連鎖移動定数の大きい溶剤の濃度について特定の段階的な変化を共重合過程で与えて得たEVOHの溶融成形性、延伸成形性に関する挙動が従来の共重合条件が実質上単一であるよう制御して得られるエチレン含量、メルトインデックス等の測定値を同じくする従来のEVOHの挙動とは異なるところがあるという新たな事実を見出し、本発明を完成するに至つた。

すなわち本発明はエチレンと酢酸ビニルを共重合し、さらに得られた共重合体をけん化してエチレン含量25~45モル%、酢酸ビニル成分のけん化度が95%以上の該共重合体けん化物を得る

に当り、エチレンと酢酸ビニルの共重合反応を下記(1)および(2)式の温度並びにエチレン圧力の領域内で、メタノール濃度を異にする2以上の条件下に、かつ少くとも、隣接する該濃度の相異なる共重合条件の該濃度の差の一つを5重量%以上に保ち、さらに相異なる該濃度条件を実質上段階的に変化させながら、それぞれの共重合条件下におけるエチレン-酢酸ビニル共重合体の生成量が少くとも全生成量の10重量%となるように行い、次いで得られた該共重合体をけん化することを特徴とする溶融成形性、延伸成形性に優れたエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物の製造法を提供せんとするものである。

$$0.5T - 7.5 < P < 0.9T + 1.8 \quad (1)$$

$$35 \leq T \leq 80 \quad (2)$$

但しPはエチレン圧力(kg/cm²G)、Tは温度(℃)である。

本発明の方法は(1)および(2)式を満足する温度、圧力領域で、連鎖移動定数が大きい溶剤の中にあつて最も好適なメタノールを重合溶剤として用い、

該溶剤濃度が異なる2以上の条件下に、かつ少くとも、隣接するメタノール濃度の相異なる共重合条件の該濃度の差の一つを5重量%以上に保ち、さらに相異なる該濃度条件を実質上階段的に変化させながら、それぞれの共重合条件下におけるエチレン-酢酸ビニル共重合体の生成量が少くとも全生成量の10%となるように行い、次いで得られたEVAをけん化することを骨子とするものである。かかる操作に基づいて得たEVOHは、従来のEVOH、またはそれらのブレンド物とは異つた新規はEVOHであり、該EVOHによつてはじめて前記特性を顕著に改善することができるのであつて、本発明の構成要件のすべてを満足しなければ本発明の効果を享受することができない。

(1)および(2)式で表わされる温度並びに圧力の領域に含まれない領域で共重合反応を行つても、本発明の溶融成形性、延伸成形性の良好なEVOHとはなり得ない。該領域内にあつて前記2以上の異なる条件が圧力、または／および温度の変化を伴うものであつてもよく、少くとも隣接する条件の

変化の一つが5 kg/cm²、以上の圧力または／および10℃以上の温度の実質上の階段的変化を含むことは、より好ましく前記特性改善効果を助長する。詳しくは明かでないが、前記領域外では余りにも低エチレン含量のものや、余りにも高エチレン含量のもの、若しくは余りにも高重合度のもや余りにも低重合度のもを含むことになつたり、異なる共重合条件下に生成するEVOHのエチレン含量差が余りに大きくなり過ぎたりすること等から、異なる条件下に生成するEVOH同志の好適な相互作用が発現し難くなるものと推察され、本発明の効果を享受することができなくなる。重合温度が、より低い領域では重合速度がより低下し、経済的に不利になるばかりでなく、後述する最も好適な重合開始剤を用いても攪拌混合型重合槽を用いて行ひ流系操作においては該重合槽内で生ずる不溶ゲル状物の生成を防ぐことが困難となり、該槽内に巨大ゲル状物として蓄積するに至るため、長期の連続重合を満足に行き難くなる傾向が増加するので、比較的高温領域で行うことが好ましい。

しかし80℃より高い温度領域に至ると、前記推察要因に基くためか、さらにはポリマー構造に若干の差異が生じるためか詳しくは明かでないが、本発明の効果を享受し難くなることは前述の通りである。好適には40～80℃、より好適には45～75℃を採用することが望ましい。

本発明の最も重要な要件の一つは、重合溶剤であるメタノール濃度を異にする2以上の条件下に行ひ、しかも少くとも隣接する2条件間における濃度差の一つが5重量%以上であり、かつ該メタノール濃度変化が実質上階段的な変化から成つてゐることである。該変化を実質上階段的に変化させるに当つては、該共重合反応を一旦停止した後メタノールを添加して該異なる条件下に重合させる操作を採ることによつても行ひ得るが、該共重合反応途中反応が停止されることなく行われることがより好ましい。後者の場合には、攪拌混合型重合槽を用いた少くとも2段以上の流系操作を採り、2段目または／およびそれ以降の重合槽にメタノールを新たに添加して行ひ方法が最も好適に

採用できる。この場合メタノール濃度を最も理想的に階段的に変化させて行ひことができる。階段的に変化させるメタノールの重合槽内濃度は5重量%以上でなければならない。10～40重量%であることがより好ましい。本発明の効果をを得るためには連鎖移動定数がある程度大きい溶剤でなければならず、また酢酸ビニル、水等との混合物からの工学的的手法による分離回収が容易であるものが好ましい。メタノールは該要求を満たす最も好適なものであり、メタノールより大きい連鎖移動定数をもつ溶剤では、比較的高重合度のEVOHを生じさせる重合領域では該溶剤濃度は極めて小さくなり、塊状重合と同様重合熱の除去、重合反応の不安定性に難がある。本発明の方法の骨子とするところは前述の通りであるが、該メタノール濃度を変化させるに当つて、重合系に添加されるメタノールに、得られるEVOHの色相、熱安定性などの特性に影響を及ぼさない範囲で、メタノールより大きい連鎖移動定数をもつ連鎖移動剤を該添加メタノールに混在させて用ひることもで

きる。本発明におけるメタノール濃度(%)は重合槽内において、溶存エチレンを考慮に入れない酢酸ビニル- EVA -メタノール系におけるメタノールの重量多をいう。最初の重合条件下におけるメタノール濃度は前記の理由から少くとも1重量多であることが好ましい。

さらに本発明の方法においては、それぞれの条件下の該共重合体の生成量が少くとも全生成量の10重量多であるように共重合させたものでなければ前記改善効果は期待できない。それぞれの条件下の該生成量が全生成量の30~70多であることが一層好適である。

本発明の方法によつて得られる EVOH には、その示差走査熱量計(以下 DSC と記す)による融解曲線が実質的に単一ピークを示すものと、独立した2以上のピークを含むものとがあり、前者は圧力、温度条件が重合過程を通じて実質的に同一か、または該条件変化の比較的小さい場合にまた後者は該条件変化が比較的大きい場合に得られることが多い。いずれも本発明の効果を享受し得

る。メタノール濃度についての条件が同じであり、得られた EVOH のエチレン含量が同じ場合においては前者に比し後者が優れる場合が多い。よりエチレン含量が低く、より気体遮断性に優れた EVOH を本発明の方法により得るにはメタノール濃度の変化のみに依存して行う方がより好適である。なお、該融解曲線とはパーキン・エルマー(Perkin Elmer)社製の DSC-2C を用いて昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で測定した融解曲線をいう。

本発明の方法で得られる EVOH がより優れた溶融成形性、延伸成形性を示す理由は未だ詳しくは明らかでない。従来の実質上単一条件で得られる EVOH に比し、本発明の方法で得られる EVOH は、より広いのみならず特異な重合度分布を有していると推察されることが、さらにより低いビッカート軟化点を示す事実等が溶融成形性のみならず、特に延伸成形性、就中、積層されて用いられる他の熱可塑性樹脂の特性からの延伸成形条件の制限を受ける場合の成形加工温度における延伸成形性を顕著に向上させる重要な寄与を果してい

るものと推察される。さらに特徴的なことは、平均重合度またはメルトインデックスの異なる従来の EVOH の2種またはそれ以上を溶融混練して得たブレンド物については、本発明ほどの顕著な効果を示すものは得られない点であり、本発明の方法により得られる EVOH は単なる物理的混合物でないことを示唆しているものとみられる。また、本発明の方法で得られる EVOH の中でも特に延伸性の優れたものは少くとも3 $^\circ\text{C}$ のビッカート軟化点^{(1)低下}を示すものが多いが、このことは該軟化点の低下が前記延伸成形条件に制限を受ける場合、就中、該 EVOH が中間層として配されてなるシート、パンリン等の積層予備成形物から、絞り成形、二軸延伸成形等の塑性加工を行う際の延伸成形性と密接に関係しているものの一つであることを暗示しているものとみられる。本発明にいうビッカート軟化点とは、断面積1 mm^2 のひらたい先端をもつ針に一定荷重(1000 g)を加え、毎時50 $^\circ\text{C}$ の速度で恒温油槽中で温度上昇させ、針入深さが1 mm に達したときの温度であり、ASTM

D 1525-58 Tに準じて測定された値をいう。

D 本発明のより詳細な説明

本発明の方法により得られる該共重合体のエチレン含量は25~45モル%の領域にあることが好ましく、25モル%未満のものは一般成形性が劣るのみならず、前記優れた特性の発現も減殺されるので好ましくない。また45モル%を超えると高度のガスバリアー性が得られないばかりでなく、本発明の方法によつて得られる EVOH に依存しなくとも、該延伸成形性は従来の EVOH においても次第に良好となる領域に属するので本発明の意義は減少する。また、本発明の EVOH は酢酸ビニル成分のけん化度が95%以上のものである。95%未満では、バリアー性が低下し本発明の目的とする高バリアー性の EVOH とはなり得ない。

本発明に係る EVOH は、 DSC 融解曲線が独立した複数のピークをもつものをも含むが、特にこれらの EVOH は従来の EVOH とは組成分布上異なるものとみられるものであるために必ずし

も、エチレン含量の測定値が同じ従来のEVOHの酸素透過係数を示すとは限らないが、本発明の方法で得られるEVOHは35℃0%RHの酸素透過係数が $1 \times 10^{-13} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cm Hg}$ 以下、就中、 $5 \times 10^{-14} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cm Hg}$ 以下のものであり、高度のバリアー性の要求に対応し、好適に使用できる。

本発明の方法は実質的にEVOHである樹脂の製造方法に関するものであり、本発明の効果を阻害しない範囲でエチレン以外の α -オレフィン、ケイ素を含有するオレフィン性不飽和単量体等を第3成分として共重合させることができる。

本発明の方法を実施するに当つては、重合操作は回分法、連続法いづれも使用できるが、就中攪拌混合型重合槽を用いた流系操作が最も好適である。

本発明における該共重合反応にはそれ自体公知の各種の開始剤が用いられ、たとえば2,2'-アゾビス-(4-メトキシ-2,4-ジメチルパレロニトリル)、2,4,4-トリメチルパレロニトリル、

2,2'-アゾビス-イソブチロニトリルなどのニトリル類、ジ- α -プロピルパーオキシカーボネート、ビス-4- α -ブチルシクロヘキシルパーオキシジカーボネート、ビス-2-エチル-ヘキシルパーオキシジカーボネートなどのカーボネート類、アセチルシクロヘキサンスルフォニルパーオキシド、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイルなどの過酸化物などがある。就中、半減期の、より短かい開始剤は前記流系操作にあつては共重合途上経時的に認められる重合系に不溶のゲル状物の生成をほぼ完全に、あるいは大きく抑制しうる点で長期連続重合操作に際して、より好適に用いられる。この場合にあつては該流系操作における2段目以降の重合槽へも開始剤の供給を行うことが好ましい。

重合で得られた共重合体は、次いでけん化反応に供せられる。けん化反応は、たとえばアルカリ触媒を用いて公知の方法、すなわち通常該共重合体をアルコール溶液として実施し、アルコールシスにより反応を行わしめるのが有利である。就中、

日本特許第575,889号及び同611,557号に開示された塔型反応器を用い、けん化反応途上副生する酢酸メチルを塔底にアルコール蒸気を吹き込んで塔頂から除去しながら行う方法が最も好適に用いることができる。けん化反応に用いるアルカリ性触媒としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、ナトリウムメチラート、カリウムメチラートなどのアルコラートなどが用いられる。就中、水酸化ナトリウムが工業的には、経済的に有利である。けん化温度は60~175℃の範囲から好適に選ばれる。就中、前記塔型反応器を用いる場合には該共重合体の組成にも関連するが反応時間の短縮、該EVOHのアルコールへの溶解性等から100℃以上が好適である。

けん化反応後、該EVOHを単離するに当つては公知の方法が適用可能であるが、就中、日本特許725,520号に開示されたストランド状に析出させ、該ポリマーを分離する方法が好適に用いられる。析出単離された該EVOHは公知の方法で水

洗後乾燥される。

本発明の方法で得られたEVOHが成形材料として用いられるに当つては、ASTM D-1238-Tに準じて測定されたメルトインデックス(190℃、荷重2,160g)が0.1g/10分以上のものが好ましく、就中、0.5~1.0g/10分のものが好適である。

本発明の方法によつて得られるEVOHは、単体または他の熱可塑性樹脂と積層されて用いられるが、就中多層の形で、或いは積層体の形で好適に用いられ、その中でも中間層に配されてフィルム、シート、またはバリソンなどの予備成形物に熱成形できる。熱成形には押出成形、射出成形、ブリブロー成形等のそれ自体公知の成形法を採用できる。該EVOH用の押出機と他の樹脂用の押出機とを使用して、これら両樹脂層を隣接関係位置で多重、多層ダイを通して共押出する手段が採用される。積層体として用いる場合の他の熱可塑性樹脂、就中該EVOHにより形成される中間層の内外層に設ける熱可塑性樹脂としては延伸成形

性に優れた樹脂が好ましく、ポリプロピレン、結晶性エチレン・プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリエチレンテレフタレートなどの熱可塑性ポリエステル樹脂、6-ナイロン、6,6-ナイロンなどのポリアミド樹脂、ポリステレンなどが使用できる。これらのうち好ましいものは、ポリプロピレン、結晶性エチレン-プロピレン共重合体、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリステレン樹脂である。前記内外層に設ける熱可塑性樹脂は同種のものでよいし、異種のものでよい。また該EVOH層を積層する構成としてはEVOH/熱可塑性樹脂、熱可塑性樹脂/EVOH/熱可塑性樹脂、熱可塑性樹脂/EVOH/熱可塑性樹脂/EVOH/熱可塑性樹脂などであり、それぞれの熱可塑性樹脂層は単層であつてもよいし、また場合によつては多層であつてもよい。

本発明の方法により得られるEVOHは、単独でフィルム、シート等に用いてより向上した層厚安定性が得られるとともに、³フイジユアイ波少効

果が得られる。また他の熱可塑性樹脂を積層することにより、就中、該EVOHを中間層に配して内外層に熱可塑性樹脂を積層することにより、延伸成形性が良好となり、得られた積層フィルムを延伸する場合および積層シート、バリソンなどを深絞り成形、延伸ブロー成形する場合等に、該EVOHからなる層に亀裂などの生じない優れた気体遮断性をもつた製品とすることができる。

本発明の方法によつて得られるEVOHを中間層に配して形成される積層体(フィルム、シート、バリソン)は、少くとも一軸に延伸された積層フィルム、深絞り容器、延伸ブローボトルなどの材料として使用できる。特に深絞り容器、就中、絞り比0.5以上、さらには絞り比0.8~3の深絞り容器の材料として著効を示す。深絞り容器たとえばカップ状容器は、該EVOHを中間層とした積層シートなどを延伸温度において絞り成形、圧空成形、真空成形、プラグアシスト成形などにより得られる。

また、延伸ブローボトルは、たとえば本発明の

方法によつて得られたEVOHを中間層としたバリソンなどの予備成形物を延伸温度において軸方向に機械的に延伸するとともに流体の吹込みによる周方向にブロー延伸することにより得られる。

本発明の方法によつて得られるEVOHを用いた積層体の場合における該EVOH層の厚さは、たとえば得られる深絞り容器、延伸ブローボトル等の要求性能にもよるが、2~40 μ mに、たとえば5~30 μ mになる程度にしておくのが好ましい。

また本発明の方法によつて得られるEVOHを用いて積層体を得る場合において各層は、接着性樹脂を介して配されるのが好ましく、該接着性樹脂としては、とくに制限はないが、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、およびエチレン-アクリル酸共重合体等のカルボキシル基含有変性物、就中、無水マレイン酸変性物が、そのまま、または未変性の該重合体とブレンドされてより好適に用いられる。

次に本発明を実施例を挙げて説明するが、本発明の範囲を限定するものではない。

実施例1

内部に冷却コイルをもつ容量50 ℓ (第1重合槽)及び容量70 ℓ (第2重合槽)の攪拌釜付重合槽2基を直列に配置して用いた流系操作において、エチレン-酢酸ビニル共重合体を得るため、以下に示す条件により連続重合を行つた。

第1重合槽

酢酸ビニル供給量	3410g/hr
メタノール供給量	70g/hr
2,2'-アゾビス-(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)	0.27g/hr
温 度	60°C
エチレン圧力	39kg/cm ² G
平均滞留時間	3.5hr

第2重合槽

メタノール供給量	1710g/hr
2,2'-アゾビス-(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)	0.17g/hr
温 度	60°C
エチレン圧力	43kg/cm ² G

平均滞留時間

5.2 hr

第1重合槽から流出する重合反応液は、全量第2重合槽へ供給する。このとき第1重合槽および第2重合槽において測定した、酢酸ビニルの重合率はそれぞれ27%、40%であり、第1重合槽、第2重合槽における該共重合体の生成量の全生成量に対する割合は、それぞれ66重量%、34重量%であつた。得られた該共重合体のエチレン含量は33.4モル%であつた。該共重合反応液中に溶存するエチレンを、圧力を常圧に減ずることにより放散させ、除去した後追出塔に供給し、塔下部からのメタノール蒸気の導入により、未反応酢酸ビニルを塔頂より除去した後、該共重合体の43%のメタノール溶液を得た。次いで該共重合体のメタノール溶液及び該共重合体に含まれる酢酸ビニル成分に対するモル比が0.05となるように水酸化ナトリウムを塔式けん化反応器に供給し、けん化塔下部よりメタノール蒸気を吹き込み、塔頂より副生酢酸メチルを除去しながらけん化反応を行い、塔底よりEVOHのメタノール溶液を得た。

該メタノール溶液に重量比メタノール/水=7/3の混合蒸気を吹き込み、該溶液中の溶剤組成を水/メタノール混合系に変えた後、5℃のメタノール10%^水溶液中にストランド状に吐出させ、凝固析出させ、切断して、該EVOHをペレット状物として単離した。充分水洗した後、希薄酢酸水に浸漬処理して65~110℃で乾燥した。けん化度は99.4%であつた。パーキンエルマー社製、DSC-2Cを用いて昇温速度10℃/minで測定した該EVOHの融解曲線は2つの独立ピークを示し、それぞれ165℃、184℃に位置していた。メルトインデックスは2.07g/10分であつた。ビッカート軟化点は攪拌混合型重合槽1基を用いて単一条件下(60℃、圧力42kg/cm²G、溶剤メタノール)に連続溶液重合で得た従来のエチレン含量33.2モル%、メルトインデックス2.01g/10分のEVOH(A)の該軟化点より7.8℃低くあつた。

直径が65mm、有効長さが1430mmのフルフライト型スクリーンを内蔵し、かつ2流路に分岐

したメルトチャンネルを備えた内外層用押出機、直径が50mm、有効長さが1100mmのフルフライト型スクリーンを備えた中間層用押出機および同じく直径が50mm、有効長さが1100mmのフルフライト型スクリーンを内蔵し、かつ2流路に分岐したメルトチャンネルを備えた接着層用押出機の組合せと、多層5層T-ダイスを用いて巾200mm、厚さが1.1mmのシートを押出成形した。成形に使用した樹脂は内装層に密度(ASTM D-1505)が0.910g/cc、メルトインデックス(ASTM D-1238)が1.6g/10分、DSCの熱分析による融点が160℃のアイソタクティク・ポリプロピレン、接着層に密度が0.925g/cc、メルトインデックスが3.0g/10分、前記DSCの熱分析による融点が120℃の無水マレイン酸変性線状低密度ポリエチレンおよび中間層に前記得られたEVOH及び比較のための前記のEVOH(A)である。これらの多層シートを固相圧空成形法によつて145℃20秒間加熱した後、内径(D)が100mm、深さ(L)が200mm(絞り

比L/D=2)、肉厚が0.5mmの内容積が1.57lの円筒状のカップへの成形を試みた。外層：接着層：中間層：接着層：内層の厚さ比は、いづれも45：2.5：5：2.5：45であつた。前記得られたEVOHを用いた場合は延伸成形は良好であり、全く問題なく良好に成形が行われた。比較のため中間層に前記のEVOH(A)を用いた多層シートでは中間層に亀裂を生じ、成形が満足に行われなかつた。別に前記得られたEVOHの気体透過性を調べるために20μmのフィルムを得て、35℃、0%RHの酸素透過係数を測定した。140℃、10分間熱処理した該未延伸フィルムの該測定値は、 $7.4 \times 10^{-18} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cm Hg}$ であつた。また得られたフィルムにはフィッシュアイは実質上殆んどなかつた。(3個/100cm×100cm)

実施例2

実施例1と同じ重合槽を用いて以下の条件で実施例1と同様に連続重合を行つた。

第1重合槽

酢酸ビニル供給量

5380g/hr

メタノール供給量	54 g/hr
2,2'-アゾビスイソブチロニトリル	0.58 g/hr
温度	60 °C
エチレン圧力	43 kg/cm ² G
平均滞留時間	3.2 hr

第2重合槽

メタノール供給量	540 g/hr
温度	60 °C
エチレン圧力	40 kg/cm ² G
平均滞留時間	5.1 hr

第1重合槽および第2重合槽において測定した酢酸ビニルの重合率は、それぞれ19%、44%であり、第1重合槽と第2重合槽における該共重合体の生成量は、全生成量に対しそれぞれ43重量%、57重量%であつた。得られた該共重合体のエチレン含量は32.0モル%であつた。実施例1と同様に操作してけん化度99.3%、メルトインデックス1.41 g/10分のEVOHを得た。該EVOHのDSC融解曲線は1個のピークを示し、180.5°Cに位置していた。実施例1と同様に多

層シートを得て、固相圧空成形を行つた。延伸成形性は良好であり、中間層に亀裂は全く生じず良好に成形が行われ、満足なカップを得た。別に20μのフィルムを得て、35°C、0%RHの酸素透過係数を測定した。140°C10分間熱処理した該未延伸フィルムの該測定値は $7.1 \times 10^{-18} \text{ cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cm Hg}$ であつた。また得られたフィルムにはブツシユアイは実質上殆んどなかつた。(4個/100cm×100cm)

実施例3

実施例1と同じ重合槽を用いて、以下の条件で実施例1と同様に連続重合を行つた。

第1重合槽

酢酸ビニル供給量	4350 g/hr
メタノール供給量	230 g/hr
2,2'-アゾビスイソブチロニトリル	1.14 g/hr
温度	60 °C
エチレン圧力	52 kg/cm ² G
平均滞留時間	3.5 hr

第2重合槽

メタノール供給量	650 g/hr
2,2'-アゾビスイソブチロニトリル	2.4 g/hr
温度	60 °C
エチレン圧力	44 kg/cm ² G
平均滞留時間	3.8 hr

第1重合槽および第2重合槽において測定した酢酸ビニルの重合率はそれぞれ20%、50%であり、第1重合槽と第2重合槽における該共重合体の生成量は全生成量に対し、それぞれ40重量%、60重量%であつた。得られたエチレン含量は38.0モル%であつた。実施例1に準じて操作しけん化度99.2%、メルトインデックス5.82 g/10分のEVOHを得た。該EVOHのDSC融解曲線は1個のピークを示し、169.5°Cに位置していた。該EVOHを中間層としメルトインデックス(ASTM D-1238)が0.5 g/10分、密度(ASTM D-1505)が0.91 g/cc、融点165°Cのアイソタクティックポリプロピレンを内外層とし、酢酸ビニル含量33重量%、無水マレイン酸変性度1.5重量%の変性エチレン-酢

酸ビニル共重合体を接着層とした外層/接着層/EVOH層/接着層/内層の5層構成からなる無底の積層パイプを直径が40mm、有効長さが880mm、メルトチャンネルが1流路(接着層用)及び直径が65mm、有効長さが1430mm、メルトチャンネルが2流路(内外層用)の各ダイメーションを有する押出機群及び共押出5層用ダイスで成形した。得られたパイプの肉厚は約10mm、内径が30mm、長さ30mmであり、各パイプの層の構成比は、外層:接着層:中間層:接着層:内層が100:2:5:2:100であつた。該積層パイプを158°Cに加熱したのち、前記パイプの両端をクランプではさみ、最初にパイプの縦方向に延伸した後、ブロー用金型ではさみ次いで横方向に圧縮空気により膨脹させてブロー成形を行つた。得られた二軸延伸ブローボトルの内径は100mm、高さが150mm、胴部平均肉厚は0.6mm、内容積が1180ccの円筒状ボトルであつた。該二軸延伸成形性は良好であり、20回実施したが中間層の亀裂等の欠陥が認められたものは全くなく、ま

た縦筋等の欠陥も認められなかつた。比較のため従来の単一条件下で得られたエチレン含量38モル%、メルトインデックス5.8g/10分のEVOHを中間層として同様に行つた。延伸成形性は不良ですべて中間層に亀裂、縦筋等の欠陥のあるもので満足なものは得られなかつた。

実施例4

実施例1と同じ重合槽を用いて、以下の条件で実施例1と同様に連続重合を行つた。

第1重合槽

酢酸ビニル供給量	5300 g/hr
メタノール供給量	164 g/hr
2,2'-アゾビスイソブチロニトリル	0.5 g/hr
温度	60℃
エチレン圧力	41 kg/cm ² G
平均滞留時間	3.2 hr

第2重合槽

メタノール供給量	2120 g/hr
2,2'-アゾビスイソブチロニトリル	2.88 g/hr
温度	60℃

エチレン圧力

41 kg/cm²G

平均滞留時間

4.5 hr

第1重合槽および第2重合槽において測定した酢酸ビニルの重合率はそれぞれ18%、43%であり、該共重合体の生成量は全生成量に対しそれぞれ40重量%、60重量%であつた。得られた該共重合体のエチレン含量は37.0モル%であつた。実施例1と同様に操作してけん化度99.2%、メルトインデックス6.19g/10分のEVOHを得た。該EVOHのDSC融解曲線は独立した2つのピークを示し、それぞれ165.1℃、182.5℃に位置していた。実施例1と同様に多層シートを得て固層圧空成形を行つた。延伸成形性は良好であり、中間層に亀裂は全く生じず、良好に成形が行われた。実施例1と同様にフィルムを得て酸素透過係数を測定し、35℃ 0%RHで $1.7 \times 10^{-14} \text{cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cm Hg}$ を得た。また得られたフィルムにはフィッシュアイは殆んどなかつた。(4個/100cm×100cm)